

## 空气中で安定で再生・再利用可能な0価金属錯体触媒の開発と実用化

研究代表者 理工学研究部(工学) 會澤宣一

### (1) プロジェクトの背景と目的

有機液晶や有機EL素子等の電導性有機材料は、最近の電子デバイス産業界においてその需要が急速に増してきている。これらの伝導性有機材料の精密合成には、Pd(0)等の低酸化数金属錯体を触媒とした炭素-炭素カップリング反応が極めて有用であるが、Pd(0)錯体の利用は主に研究室レベルの実験にとどまっている。Pd(0)錯体触媒の工業的な実用化の妨げになっている主な理由としては、次のようなことが挙げられる。配位子として広く用いられているホスフィン触媒活性を高めるためには有効であるが、空気中では酸化されやすく、それに伴い錯体触媒が分解しやすい。さらに、分解した触媒をホスフィン錯体触媒に再生することは、実用的には困難である。このため、有機ホスフィンや希少金属であるPdを廃棄しなければならない。以上のような環境面およびコスト面の問題点を解決するために、本研究では、空気中でも酸化分解されにくく、さらにリサイクルが容易な錯体触媒を開発することを目的とした。

### (2) 研究結果

#### ①モデル錯体の合成とその触媒能

前年度の研究において、ホスフィン配位子のリン原子の酸化を妨げるために、ホスフィンリン原子を硫黄化したホスフィンスルフィドを配位子として用いた。このホスフィンスルフィド基の $\pi$ 電子受容性により、配位子の酸化を阻止するだけでなく、電子過剰なPd(0)を電子的に安定化することができた。そこで本年度は、ホスフィンスルフィドを配位子にもつPd(II)錯体を合成し、Pd(0)触媒活性種への還元が容易に起こることを確かめた。

1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンジスルフィド( $p_2S_2$ )を配位子として $[Pd(p_2S_2)_2](BF_4)_2$  (1) の良好な単結晶が得られたので、X線構造解析を行った(図1)。Pd-Sの結合距離はかなり長く、スルフィド硫黄のPd(II)への電子供与は弱いと考えられる。さらに、溶液中では $p_2S_2$ 配位子はきわめて速くバルクの配位子と交換しており、触媒サイクルにおいて、酸化的付加後の挿入反応や転移反応を速度論的に妨げないことがわかった。実際に触媒反応を、従来のホスフィンPd(II)錯体である $[PdCl(p_3)]Cl$  (2) や $[PdCl(pp_3)]Cl$  (3) と比較すると、前還元

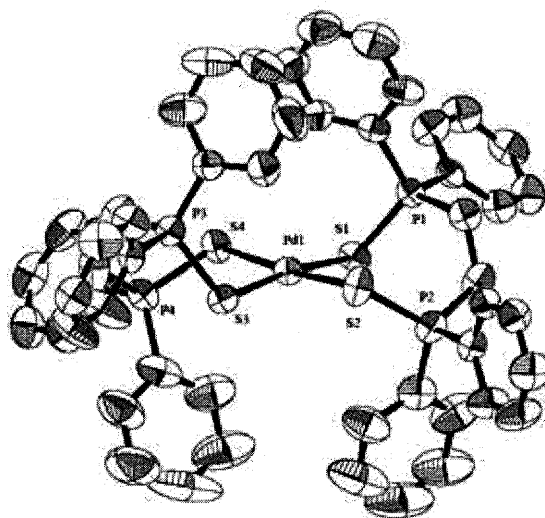


図1. 1のORTEP図

に対応する誘導期間はきわめて短く、Pd(0)錯体である[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (4) に匹敵する高い触媒活性を有していることが明らかになった (図 2)。

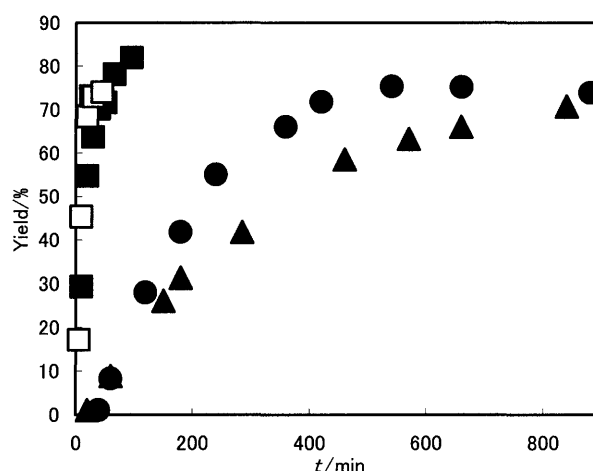
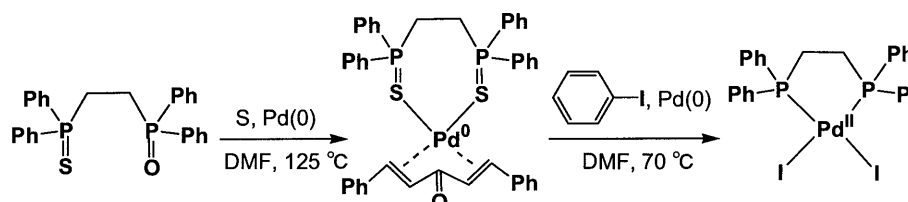


図 2. 1 (■)、2 (▲)、3 (●)、4 (□) の Heck 反応における収率の経時変化

## ②触媒の再生・再利用性

ホスフィンスルフィド錯体触媒の再生・再利用性を調べるために、Pd(0)を触媒とした新規反応を開発した。部分的に酸化された p<sub>2</sub>、p<sub>3</sub>、pp<sub>3</sub> を Pd(0) ([Pd(dba)<sub>2</sub>]) 存在下、DMF 中、125℃ で 2 時間過剰の硫黄と反応させると、完全にホスフィンスルフィド p<sub>2</sub>S<sub>2</sub>、p<sub>3</sub>S<sub>3</sub>、pp<sub>3</sub>S<sub>4</sub> が再生された。さらに、p<sub>2</sub>S<sub>2</sub> を配位した Pd(0)錯体[Pd(p<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(dba)]を[Pd(dba)<sub>2</sub>]を追加しながら、DMF 中、70℃で過剰のヨードベンゼンと反応させると、高い収率で[PdI<sub>2</sub>(p<sub>2</sub>)]が生成し、ホスフィン錯体として単離することができた (Scheme 1)。<sup>1</sup> 同じ方法で、合成に有用な光学活性 BINAP 配位子も再生できることがわかった。



Scheme 1

## (3) プロジェクトの成果

本プロジェクトに関しては、現在特許申請中 (特願 2007-533140、公開番号 WO2007/026490) である。

## (4) プロジェクト成果の応用

将来的には、本触媒を実用化することによって、有機液晶や有機 EL 素子等の電導性有機材料の精密合成を低コスト化し、触媒を用いた精密有機材料合成の工業化を目指す。これによって、電子デバイス産業の発展にもつながると期待される。

<sup>1</sup> S. Aizawa, A. Majumder, D. Maeda, and A. Kitamura, *Chem. Lett.*, **38**(1), 18-19 (2009).